

don US 4,650,522 and EP 0 174 644

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-99169

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)12月7日

(51) Int. Cl. ⁵
C04B 24/28

識別記号
Z

F I

発明の数 1 (全10頁)

(21) 出願番号 特願昭60-202180

(22) 出願日 昭和60年(1985)9月11日

(65) 公開番号 特開昭61-83663

(43) 公開日 昭和61年(1986)4月28日

(31) 優先権主張番号 8423054

(32) 優先日 1984年9月12日

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 999999999

藤沢薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目4番7号

(72) 発明者 寺地 務

大阪府豊能郡豊能町光風台6-20-6

(72) 発明者 河田 和茂

兵庫県宝塚市平井2-8-10

(72) 発明者 竹内 徹

茨城県新治郡桜村並木4-15-1 ニュー
ライフ並木202号

(72) 発明者 杉田 真一

大阪府三島郡島本町山崎2-1-2-718

(72) 発明者 安達 利和

大阪府茨木市大池1-10-39

(72) 発明者 八木 秀夫

茨城県新治郡桜村並木3-19-11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ポリ(酸性基置換アルキル基および/または酸性基置換アシル基) ポリエチレンイミンおよび

(2) ポリ(酸性基置換アルキル基およびカルバモイルアルキル基とヒドロキシアルキル基とからなる群から選択された基) ポリエチレンイミンよりなる群から選択されたポリエチレンイミン化合物を含有することを特徴とするコンクリート混和剤。

【請求項2】 ポリエチレンイミン化合物が、

(1) ポリ(酸性基置換アルキル基) ポリエチレンイミン、

(2) ポリ(酸性基置換アシル) ポリエチレンイミン、

(3) ポリ(酸性基置換アルキルおよびヒドロキシアルキル) ポリエチレンイミンおよび

2

(4) ポリ(酸性基置換アルキルおよびカルバモイルアルキル) ポリエチレンイミンよりなる群から選択されたものである特許請求の範囲第1項に記載されたコンクリート混和剤。

【請求項3】 ポリエチレンイミン化合物がポリ(1,2-ジカルボキシエチル) ポリエチレンイミンまたはその塩類である特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載されたコンクリート混和剤。

【請求項4】 ポリエチレンイミン化合物がポリ(2,3-ジカルボキシプロピル) ポリエチレンイミンまたはその塩類である特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載されたコンクリート混和剤。

【請求項5】 ポリエチレンイミン化合物がポリ(2-カルボキシエチル) ポリエチレンイミンまたはその塩類である特許請求の範囲第1項または第2項の

10

いずれかに記載されたコンクリート混和剤。

【請求項6】ポリエチレンイミン化合物が

ポリ(2,3-ジカルボキシプロピル)-ポリ(2-カルバモイルエチル)ポリエチレンイミンまたはその塩類である特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載されたコンクリート混和剤。

【請求項7】ポリエチレンイミン化合物が

ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-ヒドロキシエチル)ポリエチレンイミンまたはその塩類である特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載された

【請求項8】ポリエチレンイミン化合物が

ポリ(2-カルボキシプロピル)-ポリ(2-ヒドロキシエチル)ポリエチレンイミンまたはその塩類である特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載された

【請求項9】ポリエチレンイミン化合物が

ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-カルバモイルエチル)ポリエチレンイミンまたはその塩類である特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載された

【発明の詳細な説明】

この発明は、例えば、コンクリート、モルタル、セメントペースト等のセメント組成物中に混入するためのコンクリート混和剤に関する。

さらに詳細には、この発明はセメント組成物の流動性を改善し、とりわけこれらセメント組成物を施工中の所望の場所にポンプ供給する場合に、セメント組成物の流量を大きくすることができ、さらにコンクリートのスラン

前記ポリエチレンイミン化合物は、置換基が

(1) 酸性基置換アルキル基または酸性基置換アシル基であるポリエチレンイミンおよび

(2) 酸性基置換アルキル基およびカルバモイルアルキル基とヒドロキシアシル基からなる群から選択された基であるポリエチレンイミンから選択された化合物である。

すなわち、この発明のポリエチレンイミン化合物は

(1) ポリ(酸性基置換アルキル基および/または酸性基置換アシル)ポリエチレンイミンおよび

(2) ポリ(酸性基置換アルキル基およびカルバモイルアルキル基とヒドロキシアシル基とからなる群から選択された基)ポリエチレンイミンよりなる化合物から選択される。

この明細書における使用化合物名の語頭の「ポリ」は多置換の「多」を意味する。さらに詳細に述べると、ポリエチレンイミン化合物は置換基が

(1) 酸性基置換アルキル基、

(2) 酸性基置換アシル基、

(3) 酸性基置換アルキル基およびヒドロキシアシル基および

(4) 酸性基置換アルキル基およびカルバモイルアルキル基であるポリエチレンイミンから選択された化合物である。

すなわち、この発明のポリエチレンイミン化合物は

(1) ポリ(酸性基置換アルキル基)ポリエチレンイミン、

(2) ポリ(酸性基置換アシル)ポリエチレンイミン、

(3) ポリ(酸性基置換アルキルおよびヒドロキシアシル)ポリエチレンイミンおよび

(4) ポリ(酸性基置換アルキルおよびカルバモイルアルキル)ポリエチレンイミンよりなる化合物から選択される。

以下、この発明のポリエチレンイミン化合物を、単に“ポリエチレンイミン化合物”と称する。

上記ポリエチレンイミン化合物の「酸性基置換アルキル基」のアルキル基は、さらに適当な置換基で置換されていてもよい。

上記特性に加えて、この発明のポリエチレンイミン化合物は、ポリエチレンイミン化合物を添加されたコンクリート組成物の見掛け粘度を減少させるので、セメント組成物の単位水量を減少させることも可能であり、このようにして、得られるコンクリートの圧縮強度はより大となる。

従来種々のコンクリート混和剤が当業界では知られているが、これらはセメント組成物の流動性の改善の点およびセメント組成物のスランブロスの防止の点では不十分である。

この発明の発明者らは研究の結果、セメント組成物の流動性を改善し、コンシステンシーの経時変化を防止する点で改良された特性を有する好ましいコンクリート混和剤を見出し、この発明を完成させた。

この明細書の以上および以下の記載において、この発明の範囲内に包含される種々の定義を、以下詳細に説明する。

「低級」とは、特に指示がなければ、炭素原子1~6個を有する基を意味するものとする。

酸性基置換アルキル基および酸性基置換アシル基における酸性基の好適な例としては、カルバキシ基、それらの塩、シアノ基等が挙げられる。

アルキル基またはアシル基の置換基としての酸性基は、1個以上であってもよく、その場合酸性基は同じであっても異なってもよい。

カルバキシ基の好適な塩としては、置換との塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、例えばカルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土金属塩等がその例として挙げられる。

酸性基置換アルキル基、カルバモイルアルキル基およびヒドロキシアシル基におけるアルキル基の好適な例と

しては、低級アルキル基および高級アルキル基が挙げられる。

好適な低級アルキル基は炭素原子1~6個を有するものであり、これらは分枝鎖アルキルであってもよく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第三級ブチル、ペンチル、ヘキシル等がその例として挙げられる。

好適な高級アルキル基は炭素原子7~16個を有するものであり、これらは分枝鎖アルキルであってもよく、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル等がその例として挙げられる。

好適なアシル基は脂肪族アシル基、芳香族アシル基であり、例えばホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピパロイル等の低級アルカノイル基、例えばベンゾイル、トルオイル等のアロイル基等が挙げられる。

「酸性基置換アルキル基」のアルキル基の置換基としてはヒドロキシ基などが挙げられる。

この発明のポリエチレンイミン化合物の好ましい例としては、

(1) ポリ〔ジアルカリ金属ジカルバキシラトアルキル (さらに好ましくはジナトリウムジカルバキシラト (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(2) ポリ〔ジカルバキシアルキル (さらに好ましくはジカルバキシ (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(3) ポリ〔アルカリ金属またはアルカリ土金属カルバキシラトアルキル (さらに好ましくはナトリウムまたはカルシウムカルバキシラト (低級) アルキル、またはナトリウムカルバキシラト (高級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(4) ポリ〔アルカリ金属カルバキシラトアルキル (さらに好ましくはナトリウムカルバキシラト (低級) アルキル)〕ーポリ〔シアノアルキル (さらに好ましくはシアノ (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(5) ポリ〔カルバキシアルキル (さらに好ましくはカルバキシ (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(6) ポリ〔ジアルカリ金属ジカルバキシラトヒドロキシアルキル (さらに好ましくはジナトリウムジカルバキシラトヒドロキシ (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(7) ポリ〔アルカリ金属カルバキシラトアロイル (さらに好ましくはナトリウムカルバキシラトベンゾイル)〕ポリエチレンイミン、

(8) ポリ〔カルバキシアルキル (さらに好ましくはカルバキシ (低級) アルキル)〕ーポリ〔ヒドロキシアルキル (さらに好ましくはヒドロキシ (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(9) ポリ〔カルバキシアルキル (さらに好ましくはカ

ルバキシ (低級) アルキル)〕ーポリ〔シアノアルキル (さらに好ましくはシアノ (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミン、

(10) ポリ〔カルバキシアルキル (さらに好ましくはカルバキシ (低級) アルキル) またはジカルバキシアルキル (さらに好ましくはジカルバキシ (低級) アルキル)〕ーポリ〔カルバモイルアルキル (さらに好ましくはカルバモイル (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミンおよび

(11) ポリ〔アルカリ金属カルバキシラトアルキル (さらに好ましくはナトリウムカルバキシラト (低級) アルキル)〕ーポリ〔ヒドロキシアルキル (さらに好ましくはヒドロキシ (低級) アルキル)〕ポリエチレンイミンが挙げられる。

前記置換基のポリエチレンイミンへの導入率は特に限定されず、好ましい導入率はある種の因子、例えば置換基の種類、原料ポリエチレンイミンの分子量等によって変化する。

目的とするポリエチレンイミン化合物製造のための原料化合物として使用されるポリエチレンイミンの分子量は特に限定されないが、200~100,000であり、好ましくは5,000~20,000である。

出発原料としてのポリエチレンイミンは公知化合物であり、これらには第一級アミン、第二級アミンおよび第三級アミンが含まれることは当業界には周知のことである。

目的とするポリエチレンイミン化合物はポリエチレンイミンを所望の置換基の慣用の導入剤と常法により反応させ、必要に応じて生成物を加水分解に付すこと等により製造することができる。

ここに、この発明のポリエチレンイミン化合物の有用性を示すために、この発明の代表的化合物数種について、モルタルフロー試験結果およびコンクリート試験結果を以下に示す。

試験1 モルタルフロー試験

(1) 試験法

モルタルフロー試験によりコンシステンシーを測定し、試験化合物を含むモルタルのフロー値を、無添加剤のモルタルのフロー値と比較した。

基本的な試験法は日本工業規格 (JIS) R5201で使用される操作法を用いた。

試験に使用した材料およびモルタルの配合は、JIS R5210の規格による普通ポルトランドセメント520g、豊浦標準砂1040gおよび水または試験化合物1.1gを含む水溶液364mlを用いた。

モルタルは各材料の機械練りによって調整し、フロー値はJIS R5201に準拠する方法により測定した。すなわち、練りは途中で調整したフレッシュモルタルをフローテーブル上のフローコーン (ASTM C230-83) につめる。次にフローコーンを垂直に持ち上げた後、テーブル上に広

7

がったモルタル塊の直径をほぼ等しい角度の4方向について4回測定した。フレッシュモルタルのフロー値はモルタル塊の平均直径(mm)として表わした。

フロー値を測定後、モルタルをフローテーブルから練りはちにもどし、ついで練りはち中で60分間放置し、次いで練りはち中で再び60秒間練り混ぜた。フローロスを測定するために上記と同様にフロー値を再度測定した。

| 試験化合物(実施例番号) | フロー値(mm) | |
|--------------|----------|-----|
| | 0分 | 60分 |
| 1 | 209 | 172 |
| 2 | 205 | 197 |
| 3 | 220 | 212 |
| 4 | 191 | 187 |
| 5 | 221 | 213 |
| 6 | 229 | 179 |
| 7 | 223 | 215 |
| 8 | 195 | 167 |
| 9 | 194 | 185 |
| 10 | 196 | 182 |
| 11 | 211 | 147 |
| 12 | 208 | 197 |
| 13 | 192 | 208 |
| 14 | 224 | 175 |
| 15 | 222 | 196 |
| 16 | 211 | 195 |
| 17 | 220 | 201 |
| 18 | 200 | 193 |
| 19 | 224 | 205 |
| 20 | 222 | 215 |
| 21 | 207 | 210 |
| 22 | 228 | 170 |
| 23 | 218 | 199 |
| 24 | 209 | 196 |
| 25 | 202 | 183 |
| 26 | 216 | 198 |
| 27 | 229 | 222 |
| 28 | 215 | 182 |
| 29 | 200 | 190 |
| 30 | 209 | 203 |
| 31 | 214 | 216 |
| 32 | 218 | 193 |
| 33 | 205 | 209 |
| 34 | 218 | 204 |
| 35 | 219 | 199 |
| 36 | 214 | 227 |
| 37 | 232 | 185 |
| 38 | 213 | 222 |
| 39 | 219 | 181 |

8

| 試験化合物(実施例番号) | フロー値(mm) | |
|--------------|----------|-----|
| | 0分 | 60分 |
| 40 | 223 | 225 |
| 41 | 216 | 173 |
| 42 | 208 | 195 |
| 43 | 219 | 180 |
| 44 | 204 | 185 |
| 45 | 224 | 214 |
| 46 | 208 | 170 |
| 47 | 221 | 184 |
| 48 | 206 | 204 |
| 49 | 214 | 203 |
| 50 | 216 | 197 |
| 51 | 209 | 176 |
| 対照(添加剤なし) | 169 | 144 |

試験2 コンクリート試験

(1) 試験法

試験化合物を含むコンクリートのコンシステンシーは同一配合のブレンコンクリート(添加剤なし)と比較し、スランプロス(コンシステンシーの経時変化)は同一スランブになるように単位水量を増やした比較コンクリート(添加剤なし)と比較した。コンクリート試験に用いた基本的な方法は、コンクリート用化学混和剤の日本工業規格(JIS) A6204に記載された基本操作法である。

試験に使用した材料は次のとおりである。

セメント: JISR5210の規格による普通ポルトランドセメント(3銘柄混合)を用いた。

30 骨材: 富士川産の砂および笠間産の碎石。いずれもJISA 6204の規格により篩分けた。

コンクリートの混合比を表2に示す。

表 2 コンクリートの割合比

| コンクリートの種類 | 水-セメント比 (%) | s/a (%) | 単位重量 (kg/m^3) | | | |
|-------------------------------------|----------------|--------------|---------------------------------|-----|-----|-----|
| | | | W | C | S | G |
| プレ-ンコンクリート および試験化合物を含 むコンクリート | 56.9 | 49 | 182 | 320 | 911 | 962 |
| 比較コンクリート | 63.8 | 49 | 204 | 320 | 882 | 932 |

W:水, C:セメント, S:砂, G:骨材

コンクリートはセメント、砂、骨材、水または試験化合物を含む水を可傾式ミキサー中、30lの容量で3分間練り混ぜ、練り板上に放置した。

次に練り板上のコンクリートの直後スランプとスランプ

の経時変化練り混ぜ直後より20分間隔で4回測定した。

(2) 試験結果
結果を表3に示す。

11

12

表3

| コンクリート | 試験化合物の 添加量 (セメントに対 する重量%) | 空気量 (%) | スランブ (cm) | | | |
|----------------------|------------------------------------|------------|-----------|------|------|------|
| | | | 0分 | 20分 | 40分 | 60分 |
| プレーンコンクリート | — | 1.8 | 8.0 | 7.0 | 6.5 | 5.0 |
| 実施例2の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 1.5 | 20.5 | 21.0 | 19.5 | 19.0 |
| 実施例3の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 1.6 | 19.5 | 21.0 | 19.5 | 19.0 |
| 実施例7の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 2.0 | 16.5 | 18.0 | 17.5 | 18.5 |
| 実施例17の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 0.7 | 20.5 | 19.0 | 19.5 | 19.0 |
| 実施例26の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 2.4 | 19.5 | 19.5 | 19.0 | 19.0 |
| 実施例27の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 4.0 | 20.0 | 20.0 | 19.5 | 19.5 |
| 実施例40の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 2.6 | 17.0 | 16.5 | 16.0 | 17.0 |
| 実施例50の化合物を添加したコンクリート | 0.52 | 2.4 | 16.0 | 15.5 | 15.5 | 17.0 |
| 比較コンクリート | — | 1.6 | 17.0 | 16.0 | 15.0 | 13.5 |

上記試験結果から明らかなように、この発明のポリエチレンイミン化合物はコンクリート組成物の流動性を改善しコンクリートのスランブスを防止する。

表3に示された試験結果から明らかなように、この発明のポリエチレンイミン化合物をコンクリートに添加することにより空気連行剤を使用することなしに、セメント組成物の単位水量を下げるができる。

以下、この発明のポリエチレンイミン化合物の製造法を実施例により説明する。

以下の実施例に使用される出発原料のポリエチレンイミンは市販品として入手可能である。

実施例1

ポリエチレンイミン (以下 (PEIと略称) [平均分子量 (以下、単に「分子量」と略称:10,000] (43.0g) の水 (130ml) 溶液に、マレイン酸 [無水マレイン酸 (24.5g) および水より製造] [1/4モル当量 (PEIの単位分子当り、以下同様)] (29.0g) の水 (37.5ml) 溶液を25~40℃で攪拌下に滴下し、混合物を室温で2時間攪拌する。水酸化ナトリウム (20.0g) の水 (100ml) 溶液を攪拌下にこの水溶液に加え、混合物を18時間攪拌、還流して、ポリ (ジナトリウム1,2-ジカルボキシラトエチル) ポリエチレンイミン (83.0g) の水溶液を得る。酸性置換基 (ジナトリウム1,2-ジカルボキシラトエチル) の導入率を、「コロイド滴定法」 (南江堂発

50

行、1969年) および高分子論文集第33巻、第6号、309～316頁、1976年、に記載されているコロイド滴定法により測定する。導入率は11.2%である。(以下、導入された酸性置換基の導入率の測定には、同じコロイド滴定法を適用する)。

実施例 2

PEI (分子量:10,000) (32.1g) の水 (28ml) 溶液に、マレイン酸 (1/2モル当量) (7.2g) の水 (10.9ml) 溶液 [無水マレイン酸 (6.1g) および水より製造] を30～50℃で攪拌下に滴下する。混合物を還流下に10時間攪拌して、ポリ (1,2-ジカルボキシエチル) ポリエチレンイミン (39.3g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は7.2%である。

実施例 3

PEI (分子量:10,000) (57.2g) の水 (78.8ml) 溶液に、イタコン酸 (21.6g) (1/8モル当量) を攪拌下25～40℃で少量ずつ分割して加える。混合物を還流下に11時間攪拌して、ポリ (2,3-ジカルボキシプロピル) ポリエチレンイミン (78.8g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は8.2%である。

実施例 4

ポリ (2,3-ジカルボキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にイタコン酸1/16モル当量を実施例 3 と同様の方法で反応させて得る。

実施例 5

PEI (分子量:10,000) (62.0g) の水 (139ml) 溶液にアクリロニトリル (19.1g) (1/4モル当量) を攪拌下28～40℃で滴下する。混合物を室温で1.25時間攪拌する。水酸化ナトリウム (14.4g) の水 (139ml) 溶液を反応物に加え、混合物を1時間還流し、次に減圧下45～50℃でアンモニアを除去し、ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミン (95.9g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は22.1%である。

実施例 6

ポタ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリロニトリル 1/3モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は33.1%である。

実施例 7

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリロニトリル 1/5モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は18.7%である。

実施例 8

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:600) にアクリロニトリル 1/4モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。

実施例 9

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:1,800) にアクリロニトリル 1

/2モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は46.1%である。

実施例 10

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:1,800) にアクリロニトリル 1/3モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は30.0%である。

実施例 11

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリロニトリル 1/2モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は50.2%である。

実施例 12

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:60,000～80,000) にアクリロニトリル 1/4モル当量と実施例 5 と同様の方法で得る。酸性置換基の導入率は24.1%である。

実施例 13

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:60,000～80,000) にアクリロニトリル 1/5モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は20.5%である。

実施例 14

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:60,000～80,000) にアクリロニトリル 1/3モル当量を実施例 5 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は33.0%である。

実施例 15

PEI (分子量:10,000) (50.0g) の水 (112ml) 溶液に、アクリロニトリル (61.7g) (1モル当量) を攪拌下30～40℃で滴下する。混合物を室温で1時間、80℃で2時間攪拌する。反応生成物に、水酸化ナトリウム (1/4モル当量) (11.2g) の水 (112ml) 溶液を加え、混合物を攪拌下42時間還流して、ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) -ポリ (2-シアノエチル) ポリエチレンイミン (123.5g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は30.1%である。

実施例 16

ポリ (ナトリウム 2-カルボキシラトエチル) -ポリ (2-シアノエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリロニトリル 1モル当量および水酸化ナトリウム 1/3モル当量を実施例 15 と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は22.3%である。

実施例 17

PEI (分子量:10,000) (82.5g) の水 (270ml) 溶液にアクリル酸 (34.6g) を30～40℃で攪拌下滴下する。混合物を3時間80℃で攪拌し、ポリ (2-カルボキシエチル) ポリエチレンイミン (117.1g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は22.4%である。

実施例 18

15

ポリ(2-カルボキシエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリル酸1/10モル当量を実施例17と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は10.6%である。

実施例19

PEI (分子量:10,000) (32.5g) の水 (84.5ml) 溶液にメタアクリル酸 (13.0g) (1/5モル当量) を攪拌下25-40℃で滴下する。混合物を3日間還流してポリ(2-カルボキシプロピル) ポリエチレンイミン (45.5g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は17.7%である。

実施例20

ポリ(2-カルボキシエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリル酸1/5モル当量を実施例17と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は17.9%である。

実施例21

ポリ(2-カルボキシエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:5,000) にアクリル酸2/9モル当量を実施例17と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は22.2%である。

実施例22

PEI (分子量:10,000) (60.6g) の水 (85ml) 溶液に、エポキシコハク酸ジナトリウム (13.5g) (1/16モル当量) を攪拌下、室温で少量ずつ分割して加え、混合物を室温で3時間、50℃で5時間攪拌して、ポリ(ジナトリウム1,2-ジカルボキシラト-2-ヒドロキシエチル) ポリエチレンイミン (74.1g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は5.5%である。

実施例23

ポリエチレンイミン (分子量:10,000) (43.1g) の水 (70ml) 溶液に、水 (80ml) 中アクリルアミド (17.8g) (1/4モル当量) を攪拌下20-45℃で滴下する。混合物を室温で1時間攪拌する。水酸化カルシウム (9.3g) をこの水溶液に加え、混合物を攪拌下21時間還流し、次いで減圧下にアンモニアを除去して、ポリ(カルシウム2-カルボキシラトエチル) ポリエチレンイミン (65.9g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は23.6%である。

実施例24

PEI (分子量:10,000) (41g) と水酸化ナトリウム (9.5g) との水 (165ml) 中混合物に、クロロ酢酸 (22.5g) を氷浴中冷却下に加え、混合物を75℃で2時間攪拌して、ポリ(カルボキシメチル) ポリエチレンイミン (57.7g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は17.2%である。

実施例25

PEI (分子量:10,000) (40.0g) の水 (210ml) 溶液に、無水フタル酸 (34.4g) (1/4モル当量) を室温で攪拌下1時間かけて少量ずつ分割して加える。混合物を室温で61.5時間攪拌し、これに水酸化ナトリウム (9.3g) の水

16

(30ml) 溶液を加えて、ポリ(ナトリウム2-カルボキシラトベンゾイル) ポリエチレンイミン (79.5g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は20.0%である。

実施例26

PEI (分子量:10,000) (46.9g) の水 (62.5ml) 溶液に、アクリル酸 (15.7g) (1/5モル当量) を攪拌下30-40℃で滴下する。混合物を80℃で3時間攪拌する。室温に冷却後、水溶液を水 (31.2ml) で希釈する。次いでこの水溶液にエチレンオキシド (31.2g) (1/1.54モル当量) を攪拌下、時々冷却して温度を40℃未満に保ちながら吹込み、混合物を室温で2時間攪拌して、ポリ(2-カルボキシエチル) -ポリ(2-ヒドロキシエチル) ポリエチレンイミン (93.8g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は15.4%である。

実施例27

PEI (分子量:10,000) (22.5g) の水 (63ml) 溶液に、メタアクリル酸 (15.7g) (1/4モル当量) を攪拌下25-40℃で滴下する。混合物を3日間還流、攪拌する。室温に冷却後、この水溶液にプロピレンオキシド (18.2g) (1/1.67モル当量) を攪拌下に滴下し、混合物を5時間攪拌して、ポリ(2-カルボキシプロピル) -ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミン (52.0g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は23.1%である。

実施例28

ポリ(2-カルボキシプロピル) -ポリ(2-シアノエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にメタアクリル酸1/4モル当量およびアクリロニトリル1/1.67モル当量を実施例27と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は31.3%である。

実施例29

ポリ(2-カルボキシプロピル) -ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にメタアクリル酸1/6モル当量およびプロピレンオキシド1/1.46モル当量を実施例27と同様の方法で順次反応させて得る。

実施例30

ポリ(2-カルボキシプロピル) -ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にメタアクリル酸1/5モル当量およびプロピレンオキシド1/1.54モル当量を実施例27と同様の方法で反応させて得る。

実施例31

ポリ(2-カルボキシエチル) -ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミン (95.6g) をPEI (分子量:10,000) (43.1g) にアクリル酸2/9モル当量 (16.0g) およびプロピレンオキシド1/1.59モル当量 (36.5g) を実施例26と同様の方法で反応させて得る。酸性基置換率は21.9%である。

実施例32

ポリ(2-カルボキシエチル) -ポリ(2-ヒドロキシ

50

17

エチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリル酸2/9モル当量およびエチレンオキシド1/1.59モル当量を実施例26と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は18.7モル%である。

実施例33

ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリル酸1/5モル当量およびプロピレンオキシド1/1.54モル当量を実施例26と同様の方法で反応させて得る。

実施例34

PEI (分子量:10,000) (49.4g) の水 (100ml) 溶液に、エチレンオキシド (32.9g) (1/1.54モル当量) を攪拌下、時々冷却して温度を20~40℃に保ちながら吹込み、混合物を室温で2時間攪拌する。この水溶液にアクリル酸 (16.5g) (1/5モル当量) を攪拌下30~40℃で滴下し、混合物を80℃で3時間攪拌して、ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-ヒドロキシエチル) ポリエチレンイミンの水溶液を得る。酸性置換基の導入率は17.8%である。

実施例35

ポリ(2-カルボキシプロピル)-ポリ(2-ヒドロキシエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にエチレンオキシド1/1.59モル等量およびアクリル酸2/9モル当量を実施例34と同様の方法で順次反応させて得る。酸性置換基の導入率は20.0%である。

実施例36

ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にプロピレンオキシド1/1.54モル当量およびアクリル酸1/5モル当量を実施例34と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は19.2%である。

実施例37

ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にプロピレンオキシド1/1.93モル当量およびアクリル酸1/3モル当量を実施例34と同様の方法で反応させて得る。

実施例38

PEI (分子量:10,000) (42.9g) の水 (50ml) 溶液に、水 (53ml) 中アクリルアミド (1/1.54モル当量) (46.0g) を攪拌下20~45℃で滴下する。混合物を室温で1時間攪拌して、ポリ(2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミンの水溶液を得る。この水溶液にアクリル酸 (1/5モル当量) (14.3g) を攪拌下に滴下し、混合物を80℃で3時間攪拌して、ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミン (103.2g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は23.4%である。

実施例39

18

ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリルアミド1/1.93モル当量およびアクリル酸1/3モル当量を実施例38と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は37.7%である。

実施例40

ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミン (103.0g) をPEI (分子量:10,000) (42.7g) にアクリルアミド1/1.59モル当量 (44.3g) およびアクリル酸2/9モル当量 (16.0g) を実施例38と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は25.6%である。

実施例41

PEI (分子量:10,000) (45.2g) の水 (60.3g) 溶液に、アクリル酸 (1/5モル当量) (15.1g) を攪拌下30~40℃で滴下する。混合物を80℃で3時間攪拌する。室温に冷却後、水溶液を水 (36ml) で希釈する。この水溶液にアクリロニトリル (36.2g) (1/1.54モル当量) を攪拌下に滴下し、混合物を室温で2時間攪拌して、ポリ(2-カルボキシエチル)-ポリ(2-シアノエチル) ポリエチレンイミン (96.5g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は32.4%である。

実施例42

PEI (分子量:10,000) (50.0g) の水 (100ml) 溶液に、アクリロニトリル (15.4g) (1/4モル当量) を攪拌下30~40℃で滴下する。混合物を室温で1時間攪拌する。エチレンオキシド (1/1.67モル当量) (30.7g) を反応生成物に攪拌下、時々冷却して温度を40℃未満に保ちながら吹込み、混合物を室温で1時間攪拌する。反応生成物に水酸化ナトリウム (11.6g) の水 (140ml) 溶液を加え、混合物を攪拌下に3時間還流して、ポリ(ナトリウム2-カルボキシラトエチル)-ポリ(2-ヒドロキシエチル) ポリエチレンイミン (108.0g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は15.6%である。

実施例43

ポリ(ナトリウム2-カルボキシラトエチル)-ポリ(2-ヒドロキシエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリロニトリル1/3モル当量およびエチレンオキシド1/1.93モル当量を実施例42と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は24.9モル%である。

実施例44

ポリ(ナトリウム2-カルボキシラトエチル)-ポリ(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) にアクリロニトリル1/3モル当量およびプロピレンオキシド1/1.93モル当量を実施例42と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は26.5%である。

実施例45

PEI (分子量:10,000) (22.5g) の水 (63ml) 溶液に、

メタアクリル酸 (11.3g) (1/4モル当量) を攪拌下25~40℃で滴下する。混合物を還流下に3日間攪拌する。室温に冷却後、この水溶液にアクリルアミド (22.3g) (1/1.67モル当量) を攪拌下に少量ずつ分割して加え、混合物を室温で1週間攪拌して、ポリ (2-カルボキシプロピル) -ポリ (2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミン (56.1g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は26.0%である。

実施例46

PEI (分子量:10,000) (27.8g) の水 (24ml) 溶液に、マレイン酸 (7.5g) (1/10モル当量) の水 (11.1ml) 溶液 [無水マレイン酸 (6.3g) および水より製造] を攪拌下30~50℃で滴下する。混合物を還流下に10時間攪拌する。室温に冷却後、水溶液を水 (35.2ml) で希釈する。次いでこの水溶液にアクリルアミド (1/1.33モル当量) (34.5g) を攪拌下に少量ずつ分割して加え、混合物を室温で25時間攪拌して、ポリ (1,2-ジカルボキシエチル) -ポリ (2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミン (69.8g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は8.6%である。

実施例47

PEI (分子量:10,000) (55.0g) の水 (100ml) 溶液に必要に応じて冷却して内温を30-40℃に保ちながら、エチレンオキシド (29.1g) (1/1.93モル当量) を吹き込む。混合物を室温で1時間攪拌する。アクリロニトリル (22.6g) (1/3モル当量) を33-39℃で攪拌下滴下する。混合物を室温で1時間攪拌する。反応生成物に水酸化ナトリウム (17.1g) の水 (100ml) 溶液を加え、混合物を攪拌下3時間還流し、ポリ (ナトリウム2-カルボキシラトエチル) -ポリ (2-ヒドロキシエチル) ポリエチレンイミン (124.1g) を得る。酸性置換基導入率は26.1%である。

実施例48

ポリ (ナトリウム2-カルボキシラトエチル) -ポリ

(2-ヒドロキシプロピル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) プロピレンオキシド1/1.93モル当量およびアクリロニトリル1/3モル当量を実施例47と同様の方法で順次反応させて得る。酸性置換基の導入率は21.5%である。

実施例49

ポリ (2-カルボキシプロピル) -ポリ (2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミンをPEI (分子量:10,000) (19.4g) にメタアクリル酸 (7.1g) (2/11モル当量) およびアクリルアミド (21.4g) (1/1.5モル当量) を実施例45と同様の方法で反応させて得る。酸性置換基の導入率は15.6%である。

実施例50

PEI (分子量:10,000) (17.8g) の水 (24.5ml) 溶液に、イタコン酸 (6.7g) (1/8モル当量) を攪拌下25~40℃で少量ずつ分割して加える。混合物を還流下に11時間攪拌する。室温に冷却後、この水溶液を水 (20.3ml) で希釈する。次いでこの水溶液にアクリルアミド (21.3g) (1/1.38モル当量) を攪拌下に少量ずつ分割して加え、混合物を室温で1週間攪拌して、ポリ (2,3-ジカルボキシプロピル) -ポリ (2-カルバモイルエチル) ポリエチレンイミン (45.8g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は9.0%である。

実施例51

PEI (分子量:10,000) (43.6g) の水 (80ml) 溶液に、アクリロニトリル (34.9g) (1/1.54モル当量) を攪拌下30~40℃で滴下する。混合物を室温で1時間攪拌する。水 (13ml) で希釈後、反応生成物にアクリル酸 (14.6g) (1/5モル当量) を攪拌下に滴下し、混合物を80℃で3時間攪拌して、ポリ (2-カルボキシエチル) -ポリ (2-シアノエチル) ポリエチレンイミン (93.1g) の水溶液を得る。酸性置換基の導入率は31.1%である。

フロントページの続き

審査官 鈴木 紀子

(56) 参考文献 特開 昭58-156563 (J P, A)
特開 昭56-120559 (J P, A)